

注入口

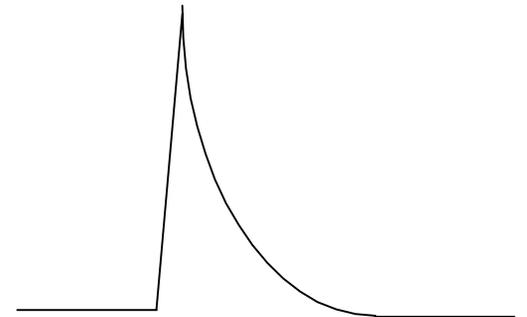
注入口とは

ガスクロマトグラフィーは試料をガスにして分析する方法ですが、一般的に試料のガス化を行い、カラムへ導入するのが注入口 (Injection Port) です。

試料成分の沸点によってその温度を設定する必要があります。(必ずしも沸点以上にする必要はありません)

温度が低いと ピークがテーリングしたり、出なかったりします。

温度が高いと 試料成分の変質(熱分解、重合)が起こり、本来のピーク以外のピークが現れることがあります。

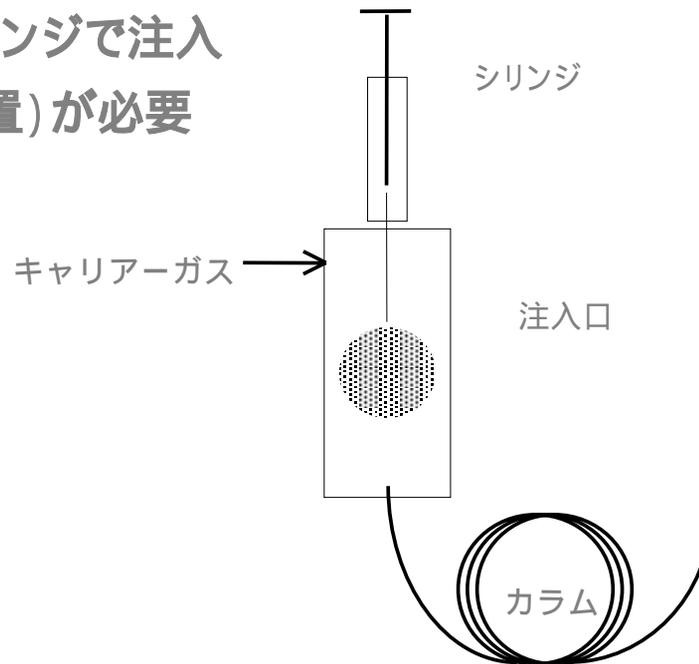


GCで分析できる試料

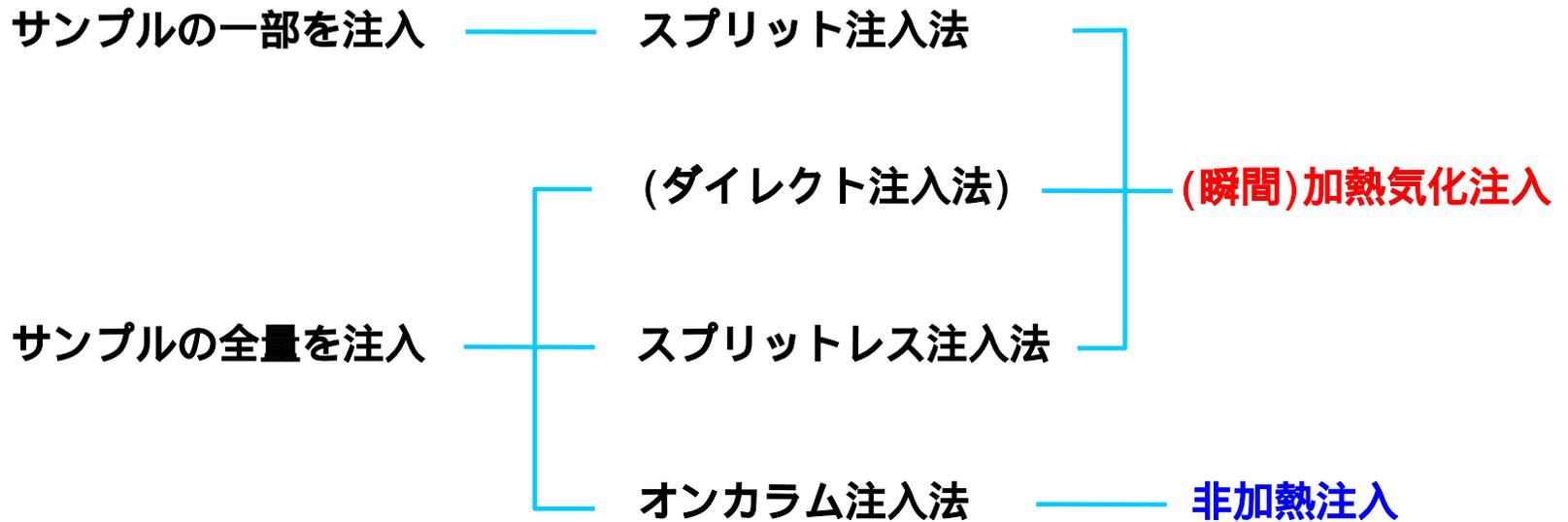
揮発性のある試料

(熱に安定で、一般的に分子量600程度まで)

- 気体試料 ガスタイトシリンジ、サンプリングバルブで注入
- 液体試料 マイクロシリンジで注入
- 固体試料 前処理(装置)が必要

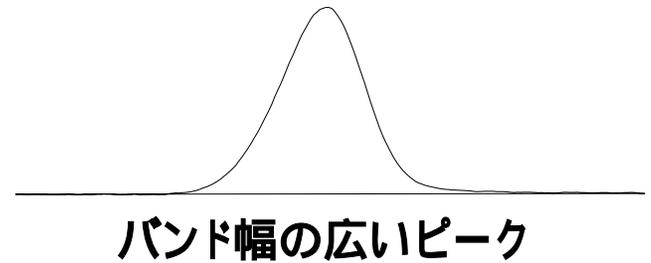


注入法の種類

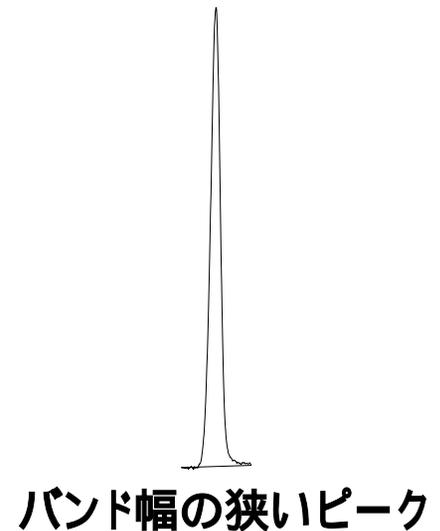


バンド幅は広がる

* 時間的バンド幅の広がり
(Band broadening in time)



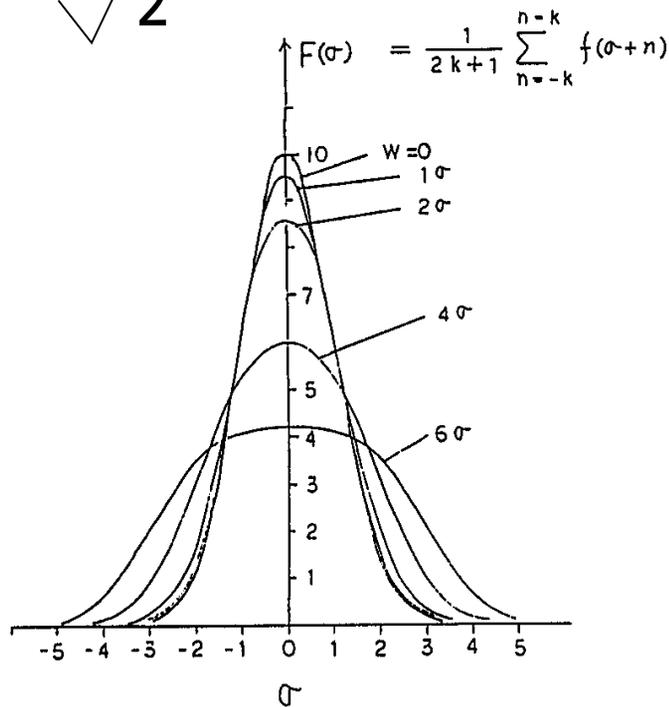
* 空間的バンド幅の広がり
(Band broadening in space)



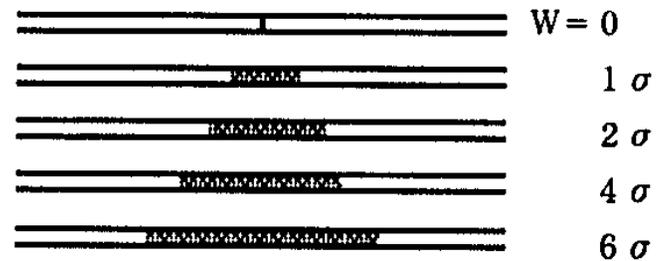
バンド幅とピーク形状

正規分布の式

$$f(\sigma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\sigma^2}$$

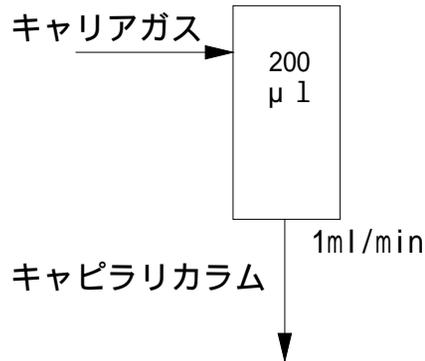


カラム内サンプル幅



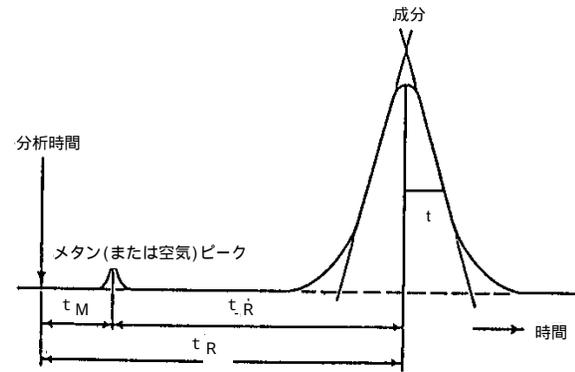
望ましい注入量

液体サンプル
1 μ l \longrightarrow 200 μ l
(1 mol = 100g)



カラム流量 1ml/min とすると
気化して200 μ l となった
サンプルがカラムに入る時間

$$\frac{200 \mu \text{ l}}{1000 \mu \text{ l / min}} = 12 \text{ sec}$$



キャピラリカラムの場合

$$N = \left(\frac{t_R}{t} \right)^2 = \left(\frac{60}{t} \right)^2 = 250,000$$

$$t = 0.12 \text{ sec} \quad 2 \quad t = 0.24 \text{ sec}$$

メガボアカラムの場合

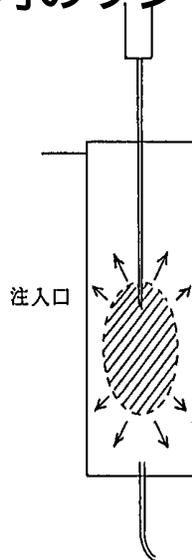
$$N = \left(\frac{t_R}{t} \right)^2 = \left(\frac{60}{t} \right)^2 = 22,500$$

$$t = 0.4 \text{ sec} \quad 2 \quad t = 0.8 \text{ sec}$$

望ましい注入量 2

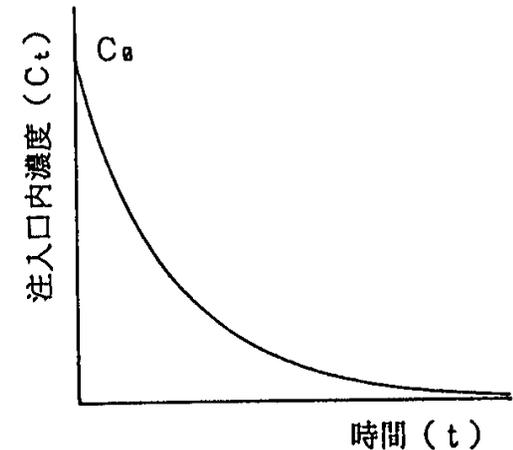
カラム内径	50cm/sec	望ましい サンプル注入量
0.2 mm	約 1 ml/min	1 / 50 μ l
0.53 mm	約 7 ml/min	0.4 μ l

実際には、注入口内のサンプルは拡散する



$$C_t = C_0 e^{-At}$$

- C_t : 時間 t 経過後のサンプル濃度
- C_0 : 注入時のサンプル濃度
- A : 拡散範囲、注入口内流量により定まる定数
- t : 経過時間



スプリット注入法

サンプルの一部を注入
瞬間加熱気化注入

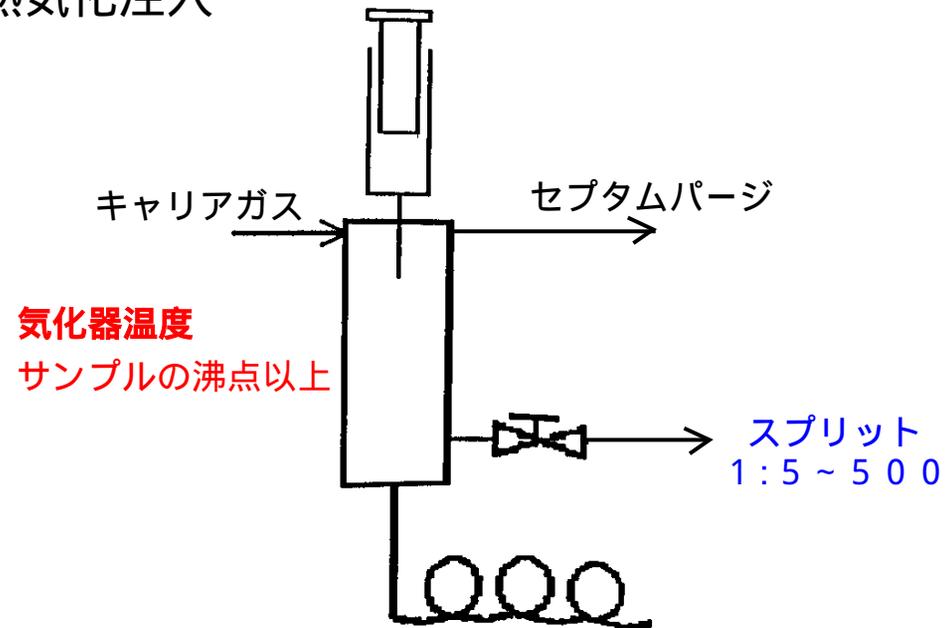
- 目的 -

カラムの過負荷を防ぐ

バンド幅を小さくする

- 原理 -

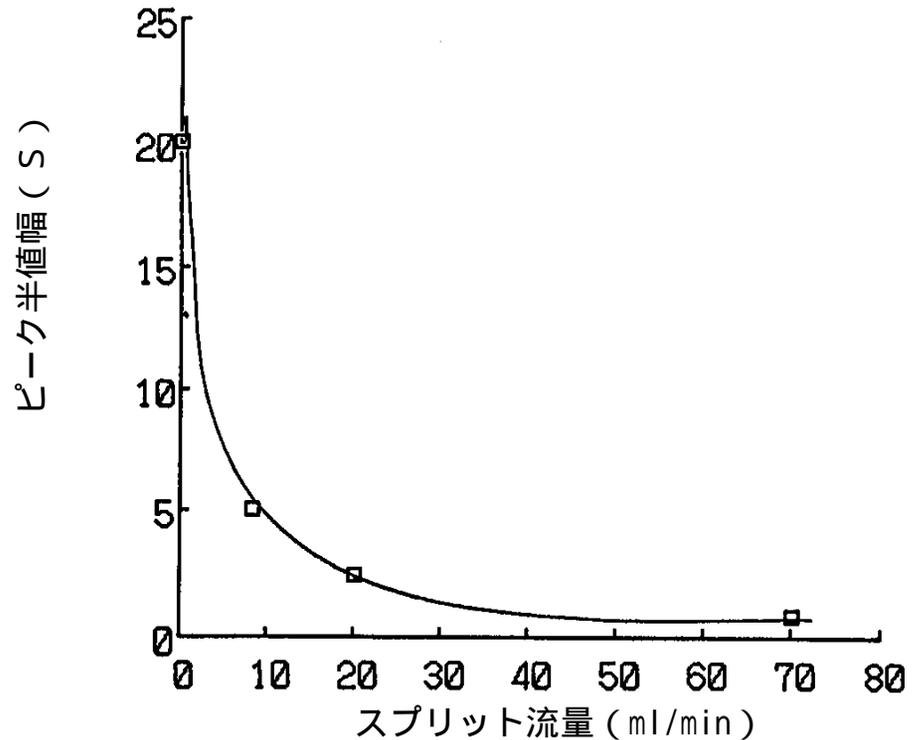
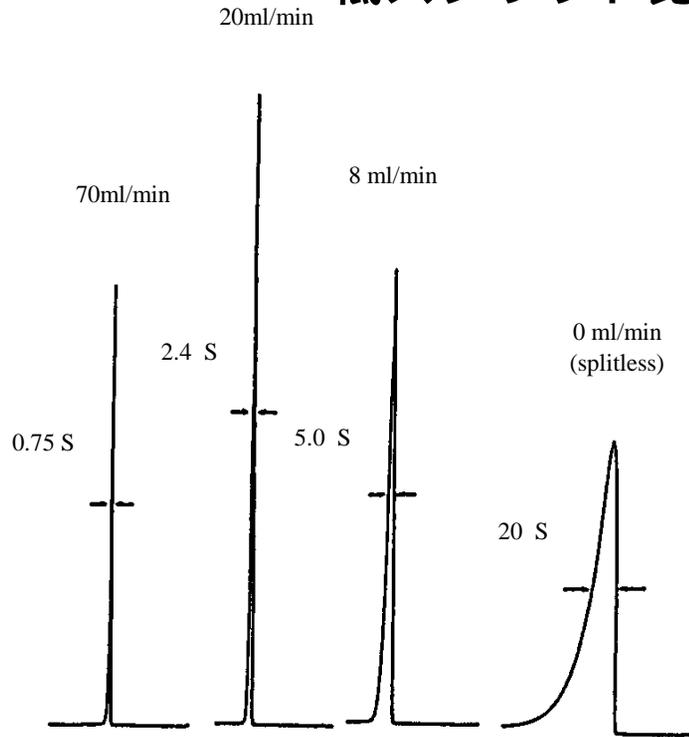
気化したサンプルの一部を
カラムに導入し大部分を
系外に捨てる



検出器に到達するサンプル量が少ないため、
低濃度サンプルの分析には不利

スプリット比とピーク幅

低スプリット比で注入するとピーク幅が広がる



スプリットレス注入法

サンプルの全量を注入
瞬間加熱気化注入

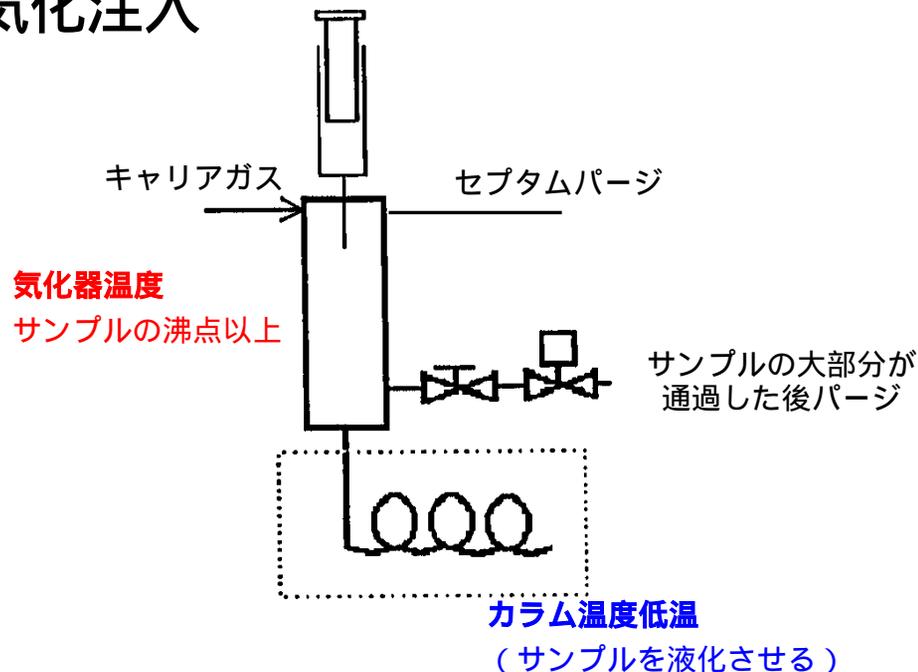
- 目的 -

微量分析

- 原理 -

気化したサンプルの大部分を
カラムに導入し残った希薄な
サンプルを系外に捨てる

溶媒効果・コールドトラップ
によりカラムの先端部での
バンド幅を小さくする



気化体積がライナー容積を超えない程度
の注入量で使用 (1~2ulまで)

溶媒効果

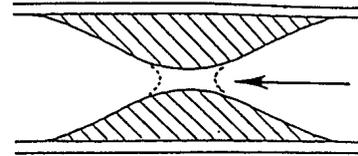
- 原理 -

カラム温度を溶媒の沸点より低温に保ち溶媒をカラム先端に凝縮させる

$$K_D = \beta \cdot k$$

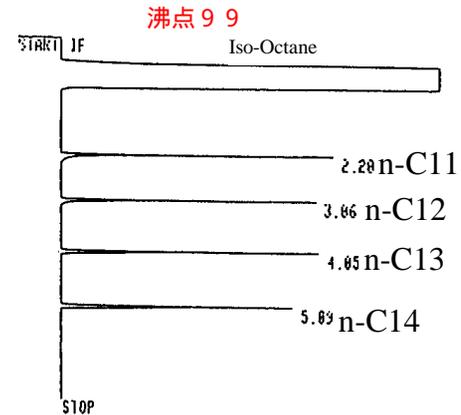
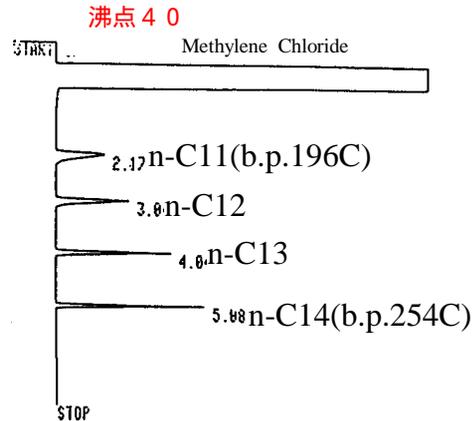
$$k = \frac{K_D}{\beta}$$

k の増加 = 保持時間の増加



ベータが非常に小さい部分

サンプル : n-C11 ~ C14
オープン初期温度 : 90



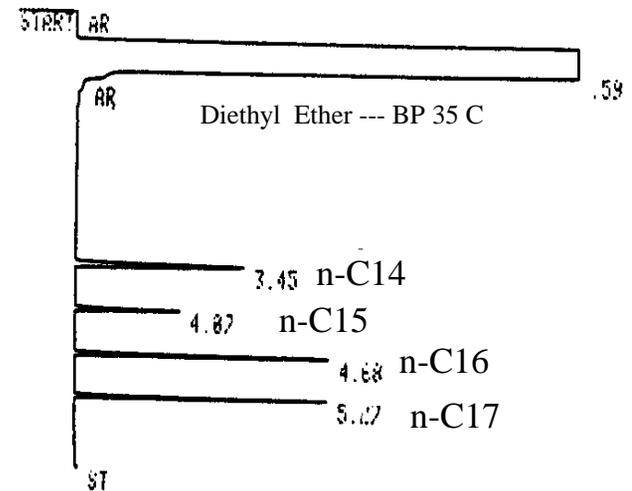
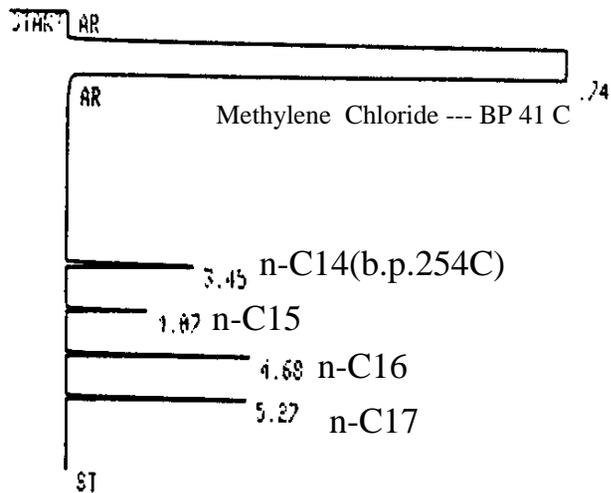
コールドトラップ

- 原理 -

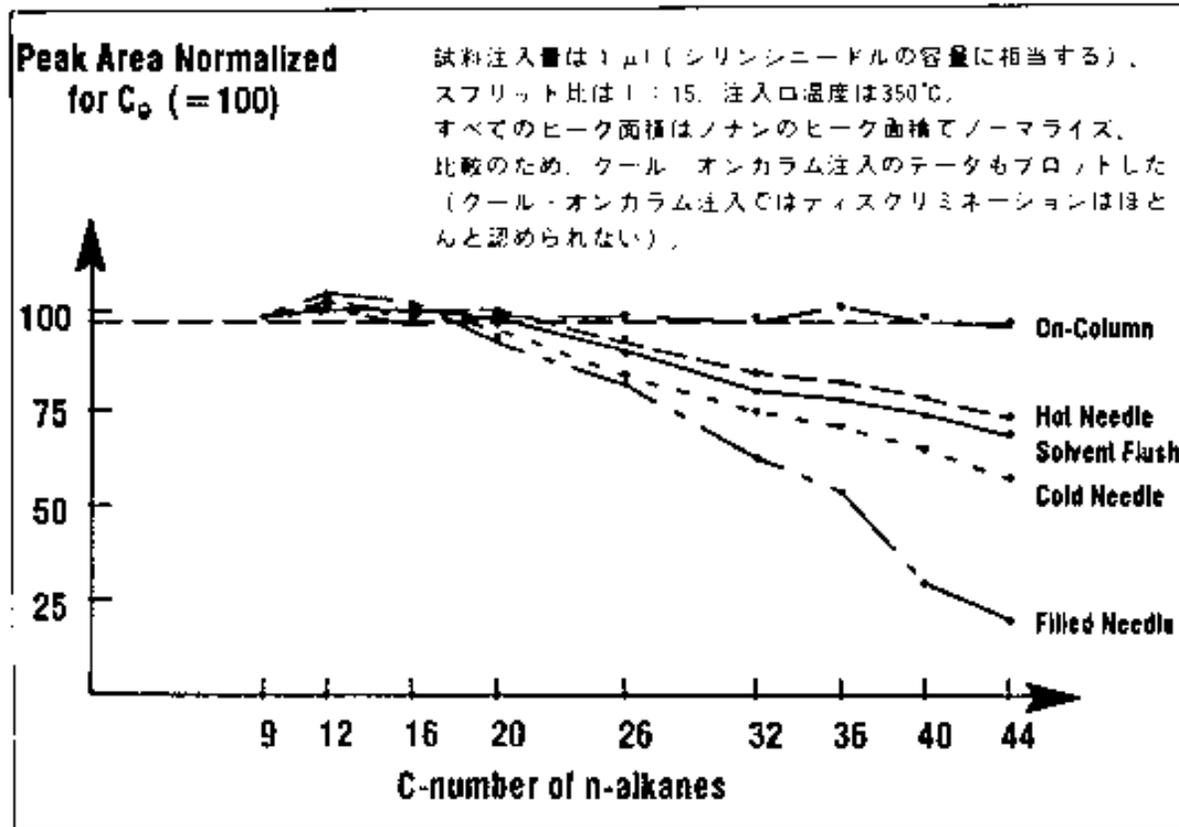
カラム温度を溶質の沸点より十分低温に保ち溶質をカラム先端部に凝縮させる

<この場合、溶媒の沸点はピ - ク幅にほとんど影響しない>

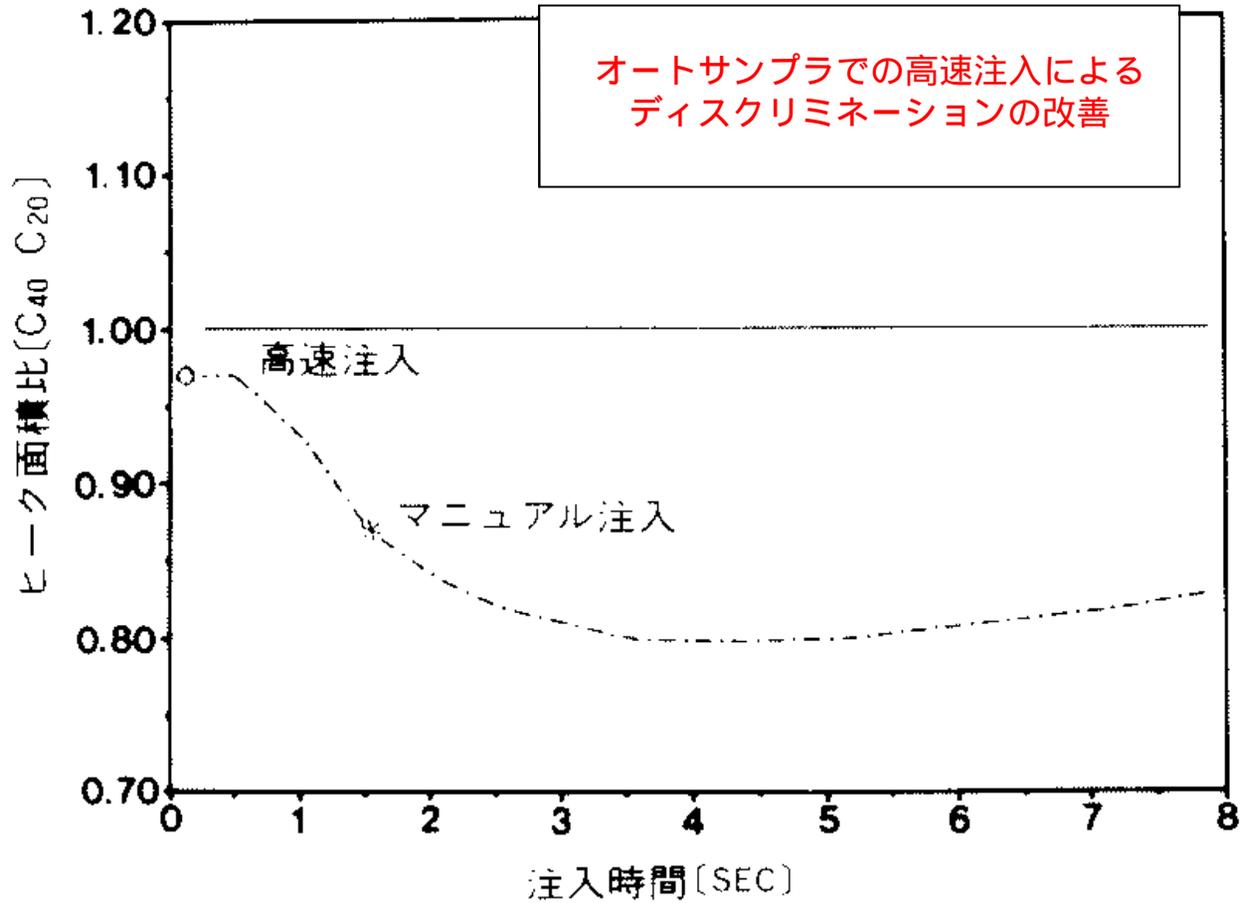
サンプル : n-C14 ~ C17
オープン初期温度 : 100



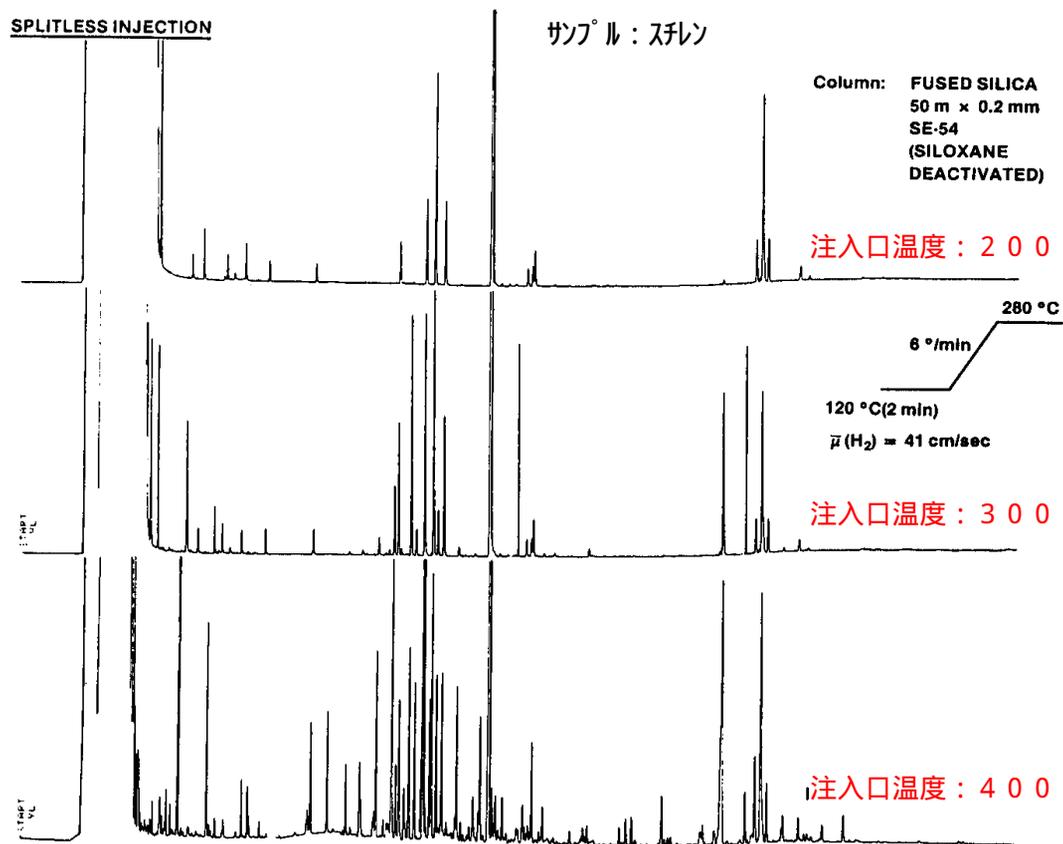
瞬間加熱気化法の問題点



高速注入



瞬間加熱気化法の問題点



オンカラム注入法

サンプルの全量を注入

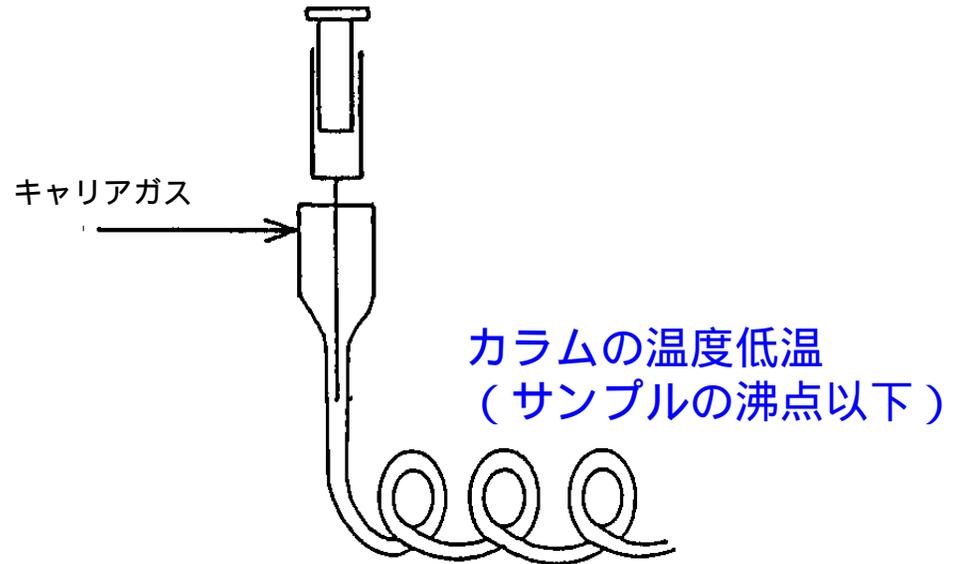
非加熱気化注入

- 目的 -

- ・微量分析
- ・ディスクリミネーションがない
- ・熱によるサンプルの変質がない
- ・定量精度が極めて高い

- 原理 -

サンプルを液体のまま
カラムに導入する

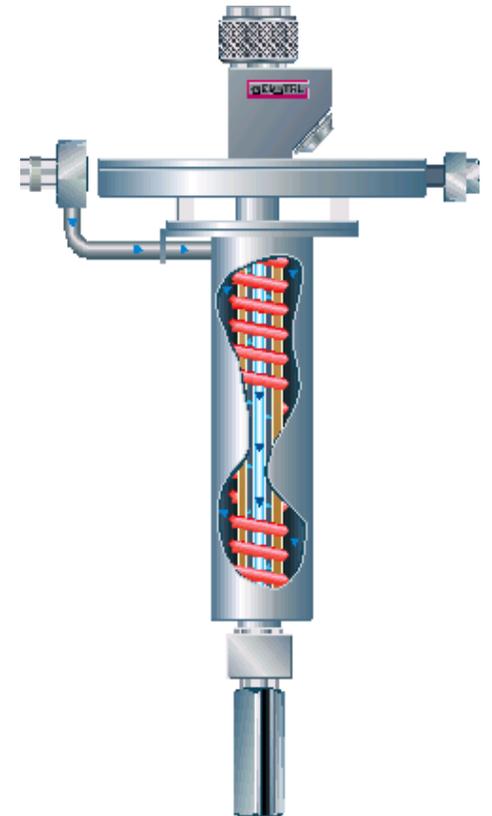


形状のよいピークが得られる注入量
で使用(通常1 μ l程度まで)

昇温気化型注入口

Programmable Temperature Vaporizer: PTV

- スプリット、スプリットレス、オンカラム注入口の良いところを組合わせたような注入口。
- 注入口の温度は独自に昇温プログラムでき、サンプルは冷却されたライナーに液体のまま注入する。
- 注入後、昇温してサンプルを気化させ、カラムに導入する。
- カラムにサンプルを導く際、スプリット/スプリットレスの設定ができる。
- 大容量のサンプルをGCに導くことができる。



マルチプルインジェクションの直線性

10 ul のマルチプルインジェクション
ガラスウール充填ライナー

